

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenl gungs chrift**
⑪ **DE 3436194 A1**

⑤① Int. Cl. 4:
B01D 19/04
C 08 L 1/26
C 11 D 3/37

②① Aktenzeichen: P 34 36 194.4
②② Anmeldetag: 3. 10. 84
④③ Offenlegungstag: 10. 4. 86

Behördenstempel

DE 3436194 A1

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Reuter, Herbert, Dr., 4010 Hilden, DE; Seiter,
Wolfgang, Dr., 4040 Neuss, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung eines schüttfähigen Entschäumerpräparates

Zwecks Herstellung homogener, gut rieselfähiger Granulate mit einem Gehalt an (a) einer wasserunlöslichen Entschäumer-Wirksamkeit, vorzugsweise eines Silikonent- schäumers, wird eine wäßrige, 0,5 bis 8 Gew.-% Cellulose- ether enthaltende Lösung bei Temperaturen von 15-60°C solange quellen gelassen, bis ihre Viskosität mindestens 75% der Endviskosität beträgt. Die Celluloseether (b) bestehen aus einem Gemisch von Carboxymethylcellulose und Methylcellulose im Verhältnis 80 : 20 bis 40 : 60. Nach Zumischen des Entschäumers und anorganischer in Wasser löslicher bzw. dispergierbarer Trägersalze (c) wird die Lösung homogenisiert und sprühgetrocknet. Das körnige Sprühprodukt enthält 1 bis 10 Gew.-% der Komponente (a), 0,2 bis 2 Gew.-% der Komponente (b), 70 bis 90 Gew.-% der Komponente (c) sowie Restmengen an Wasser. Als Trägersalze (c) dienen vorzugsweise Natriumsulfat und/oder Natriumtripolyphosphat sowie deren Gemische mit Natriumsilikat.

DE 3436194 A1

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung eines schüttfähigen Entschäumergranulates durch Sprühtrocknen einer wäßrigen, filmbildende Polymere enthaltenden Entschäumerdispersion, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Herstellung eines Granulates der Zusammensetzung
- 5 a) 1 bis 10 Gew.-% wasserunlöslicher Entschäumer,
- 10 b) 0,2 bis 2 Gew.-% eines Gemisches aus Natriumcarboxymethylcellulose und Methylcellulose im Gewichtsverhältnis 80 : 20 bis 40 : 60,
- c) 70 bis 90 Gew.-% an anorganischen, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Trägersalzen,
- 15 d) Rest Wasser
- eine 0,5 bis 8 Gew.-% des Celluloseethergemisches (b) enthaltende wäßrige Lösung bei einer Temperatur von 15 bis 60 °C so lange quellen läßt, bis die Viskosität der Lösung mindestens 75 % der Viskosität be-
- 20 trägt, die bei vollständiger Quellung der Celluloseether-Lösung gemessen wird, in dieser Lösung den Entschäumer (a) dispergiert und nach Zusatz der Trägersalze und gegebenenfalls Wasser die homogenisierte Dispersion sprühtrocknet.
- 25
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (a) Organopolysiloxane mit einem Gehalt an feinteiliger Kieselsäure einsetzt.
- 30
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (a) Paraffinwachse einsetzt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponente (a) in Mengen von 2
- 35 bis 8, insbesondere 3 bis 7 Gew.-% einsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Carboxymethylcellulose und Methylcellulose im Gewichtsverhältnis 75 : 25 bis 50 : 50 einsetzt.
- 5 6. Verfahren nach Anspruch 1 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konzentration der Cellulose-etherlösung auf 1 bis 5 g/l einstellt.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (c) ein Salzgemisch verwendet, enthaltend 3 bis 18 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Granulat, an Natriumsilikat der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ wie 1 : 2 bis 1 : 3,5 sowie Natriumsulfat und/oder Natriumtripolyphosphat.
- 15 8. Verfahren nach Anspruch 1 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (c), bezogen auf das Granulat 5 bis 15 Gew.-% Natriumsilikat der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3$ bis $1 : 3,4$, 20 bis 40 Gew.-% Natriumtripolyphosphat und 30 bis 50 Gew.-% Natriumsulfat, gerechnet als wasserfreie Salze, einsetzt.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dispersion vor dem Versprühen auf eine Temperatur von 50 bis 95 °C und im Falle der Verwendung von Paraffinwachsen als Komponente (a) auf mindestens 70 °C erwärmt.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das Granulat durch Heißsprühtrocknung auf einen Wassergehalt von 8 bis 15 Gew.-% trocknet.

Henkelstrasse 67
4000 Düsseldorf

Henkel KGaA
ZR-FE/Patente

Düsseldorf, den 1.10.1984

Dr. Wa/Sr

P a t e n t a n m e l d u n g

D 7136

"Verfahren zur Herstellung eines schüttfähigen Entschäumerpräparates"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines körnigen Entschäumerpräparates, enthaltend einen Entschäumerwirkstoff, ein festes Trägermaterial und ein filmbildendes Überzugsmittel.

5

Gegenstand der DE 23 38 468 - A1 ist ein Waschmittel mit einem Gehalt an einem Silikonentschäumer, der gegen Wechselwirkungen mit den Waschmittelbestandteilen geschützt ist. Zu seiner Herstellung werden wäßrige

- 10 Schmelzen, die den Silikonentschäumer sowie eine Träger-
substanz, z. B. Polyglykol, enthalten, zunächst sprüh-
getrocknet und die erhaltenen Partikel in einem fluidi-
sierten Bett eines festen, wasserlöslichen Hüllmaterials
überführt und mit einem Überzug versehen. Als Überzugs-
15 material können übliche in Waschmitteln verwendete
Salze, z. B. Tripolyphosphat oder auch Carboxymethyl-
cellulose verwendet werden. Ein solches mehrstufiges
Herstellungsverfahren ist vergleichsweise technisch auf-
wendig.

20

Die DE 31 28 631 - A1 beschreibt die Herstellung von
schaumgedämpften Waschmitteln mit einem Gehalt an Sili-
konentschäumern, die mikroverkapselt sind. Dabei wird
das Silikon in einer wäßrigen Lösung eines filmbildenden
25 Polymeren dispergiert und die Dispersion - getrennt von
den übrigen in Wasser gelösten bzw. dispergierten Wasch-
mittelbestandteilen - über eine besondere Leitung der

- Sprühtrocknungsanlage zugeführt. Die Vereinigung der beiden Teilströme erfolgt im Bereich der Sprühdüse. Als filmbildende Polymere kommen z. B. Celluloseether, Stärkeether oder synthetische wasserlösliche Polymere sowie deren Gemische in Frage. Die Bildung der Mikrokapseln erfolgt spontan in der Sprühdüse oder durch vorheriges Ausfällen durch Zugabe von Elektrolytsalzen zur Silikondispersion. Das beschriebene Verfahren ist zwangsläufig an die Herstellung sprühgetrockneter Waschmittel gebunden. Eine Übertragung auf anderweitig, z. B. durch Granulierung hergestellte Wasch- und Reinigungsmittel oder auch auf andere Einsatzgebiete, ist bei dieser Arbeitsweise nicht möglich.
- 15 Die EP 97 867 - A2 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung mikroverkapselter Entschäumeröle durch Mischen einer Silikonemulsion mit einer wäßrigen Lösung von Carboxymethylcellulose und Ausfällen der Mikrokapseln durch Zusatz von Elektrolyten, insbesondere mehrwertiger Salze oder organischer Lösungsmittel. Es hat sich gezeigt, daß die Herstellung der Silikondispersion die Anwesenheit von emulgierend wirkenden, nichtionischen Tensiden erfordert. Dieser Zusatz führt jedoch zu einem deutlichen Rückgang an Entschäumerwirkung. Außerdem bereitet es erhebliche Schwierigkeiten, die für eine ausreichende Schaumdämpfung erforderlichen geringen Mengen an Silikon-Mikrokapseln in einer vergleichsweise großen Waschpulvermenge homogen zu verteilen. Zusätzlich wird der kontinuierliche Mischprozeß durch eine elektrostatische Aufladung der Partikel in den Transport- und Dosierungsvorrichtungen erschwert.
- Es bestand daher die Aufgabe, ein vereinfachtes Herstellungsverfahren für umhüllte und somit gegen Inaktivierung durch Fremdstoffe geschütztes Entschäumerpräparat

zu entwickeln, ausgehend von einer hinreichend stabilen, wäßrigen, keine oberflächenaktiven Emulgier- und Dispergiermittel enthaltenden Entschäumeremulsion.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines schüttfähigen Entschäumergranulates durch Sprühtrocknen einer wäßrigen, filmbildende Polymere enthaltenden Entschäumerdispersion, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Herstellung eines Granulates der Zusammen-
- 10 mensetzung
- a) 1 bis 10 Gew.-% wasserunlöslicher Entschäumer,
 - b) 0,2 bis 2 Gew.-% eines Gemisches aus Natriumcarboxymethylcellulose und Methylcellulose im Gewichtsverhältnis 80 : 20 bis 40 : 60,
 - 15 c) 70 bis 90 Gew.-% an anorganischen, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Trägersalzen,
 - d) Rest Wasser
- eine 0,5 bis 8 Gew.-% des Celluloseethergemisches (b) enthaltende wäßrige Lösung bei einer Temperatur von 15
- 20 bis 60 °C so lange quellen läßt, bis die Viskosität der Lösung mindestens 75 % der Viskosität beträgt, die bei vollständiger Quellung der Celluloseether-Lösung gemessen wird, in dieser Lösung den Entschäumer (a) dispergiert und nach Zusatz der Trägersalze und gegebenen-
- 25 falls Wasser die homogenisierte Dispersion sprühtrocknet.

- Als Entschäumer (Komponente a) kommen übliche Organopolysiloxane sowie deren Gemische mit feinteiliger
- 30 Kieselsäure, die auch silaniert sein kann, in Frage. Weitere geeignete Entschäumer sind Paraffine, wie Paraffinöle, Weich- und Hartparaffine und mikrokristalline Paraffinwachse. Diese können ebenfalls silanierte Kieselsäure enthalten. Brauchbar sind ferner Esterwachse
- 35 und Fettsäureester mehrwertiger Alkohole, z. B. Montan-

- wachs, Bienenwachs, Carnaubawachs, Fettsäuretriglyceride von C_{12} - C_{22} - Fettsäuren und höhermolekulare Alkohole, die vorzugsweise verzweigt sind, wie z. B. 2-Hexyl-decanol, 2-Octyldodecanol und 2-Decyltetradecanol, fer-
- 5 ner Gemische der vorgenannten Stoffe. Bevorzugte Entschäumer sind kieselensäurehaltige Organopolysiloxane, insbesondere Dimethylpolysiloxan, sowie Paraffinwachse einschließlich Mikroparaffinwachse sowie deren Gemische.
- 10 Der Anteil des Entschäumers beträgt 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-% und insbesondere 3 bis 7 Gew.-%.
- Die Komponente (b) besteht aus einem Gemisch von Carb-
- 15 oxymethylcellulose-Natriumsalz und Methylcellulose im Gewichtsverhältnis 80 : 20 bis 50 : 50, vorzugsweise 75 : 25 bis 60 : 40 und insbesondere 73 : 27 bis 68 : 32. Diese Mischungsverhältnisse haben sich als für die Sta-
- 20 bilität der wäßrigen, zur Sprühtrocknung bestimmten Entschäumerdispersion als besonders günstig erwiesen. Die Carboxymethylcellulose weist üblicherweise einen Substitutionsgrad von 0,5 bis 0,8 Carboxymethylgruppen pro Anhydroglucose-Einheit, die Methylcellulose einen Substi-
- 25 cose-Einheit auf.
- Das Celluloseethergemisch wird in Wasser vorgequollen, bevor die Zugabe des Entschäumers erfolgt. Die vollständige Quellung der wäßrigen Celluloseether-Lösung nimmt
- 30 bei 20 °C etwa 20 bis 24 Stunden, bei 40 °C etwa 2 bis 4 Stunden in Anspruch. Die Quellung soll vor Zugabe des Entschäumers soweit fortgeschritten sein, daß dieser Endzustand, erkennbar an einem Viskositätsmaximum, mindestens zu 75 %, insbesondere mindestens zu 90 %, er-
- 35 reicht ist. Bei einer Lösungstemperatur von 20 °C kann

die Zugabe des Entschäumers nach 18 bis 24 Stunden, bei einer Lösungstemperatur von 40 °C nach 1,5 bis 4 Stunden erfolgen. Eine spätere Zugabe verbessert die Dispersionsstabilität nicht oder nur noch unwesentlich.

5

Die Konzentrationen der Celluloseetherlösung beträgt 0,5 bis 8, vorzugsweise 1 bis 5 Gewichtsprozent.

- Das Dispergieren des Entschäumers erfolgt zweckmäßigerweise mit Hilfe wirksamer Rühr- und Mischvorrichtungen. Diese Vorrichtungen sind insbesondere bei Zusatz der weiteren Komponenten erforderlich, um Entmischungstendenzen aufgrund der hohen Salzkonzentrationen vorzubeugen. Es hat sich ferner als zweckmäßig erwiesen, die
- 15 Dispersion auf Temperaturen von 50 °C bis 95 °C zu erwärmen. Bei einem Einsatz von Paraffinwachsen als Entschäumer soll die Temperatur mindestens 70 °C betragen. Das Erwärmen der Dispersion führt zu einer Viskositätserniedrigung und erleichtert die Weiterverarbeitung.

20

- Als Trägermaterial (Komponente c) kommen in erster Linie wasserlösliche Salze in Frage. Beispiele hierfür sind Natriumsulfat, Natriumchlorid, Natriumcarbonat, Natriumtripolyphosphat und Natriumsilikat. Als wasserunlösliche,
- 25 che, dispergierbare Salze eignen sich z.B. feinkristalline Zeolithe vom Typ NaA und NaX. Im Interesse einer guten Löslichkeit und schnellen Verteilung in Wasser verdienen jedoch wasserlösliche Salze den Vorzug. Als besonders gut geeignet haben sich Salzgemische erwiesen,
- 30 die einen Gehalt von 3 bis 18, vorzugsweise 5 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Granulat, an Natriumsilikat der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$ bis $1 : 3,5$, vorzugsweise $1 : 3$ bis $1 : 3,4$ sowie als weitere Salze Natriumsulfat und/oder Natriumtripolyphosphat ent-
- 35 halten. Derartige Salzgemische zeichnen sich durch gute

D 7136

- 8 -

Henkel KGaA
ZR-FE/Patente

- Verarbeitbarkeit und günstige Korneigenschaften, insbesondere gute Schüttfähigkeit und Beständigkeit gegen Abrieb sowie leichte Löslichkeit in Wasser aus. Soweit ein Einsatz des Mittels in Waschmitteln vorgesehen ist,
- 5 empfiehlt es sich, bei der Herstellung des Mittels die folgenden Anteile zu Trägersalzen einzusetzen (in Gewichtsprozent, bezogen auf das Granulat)
- 5 - 15 % Natriumsilikat ($\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1:3 - 1,3,4$)
- 0 - 45 %, vorzugsweise 20 - 40 % Na-Tripolyphosphat
- 10 20 - 95 %, vorzugsweise 30 - 50 % Natriumsulfat
- bei einem Gesamtanteil an Trägersalz von 70 - 90 Gewichtsprozent, vorzugsweise 75 - 85 Gewichtsprozent.

- Die erwärmte, homogenisierte Dispersion weist üblicherweise einen Wassergehalt von 40 - 50 Gewichtsprozent,
- 15 vorzugsweise von 45 - 48 Gewichtsprozent auf. Sie wird unter ständigem Homogenisieren, was beispielsweise durch Umpumpen über eine Ringleitung mit zwischengeschaltetem Homogenisator erfolgen kann, einer üblichen Sprühtrock-
- 20 nungsanlage zugeführt und mittels Düsen in einen Fallraum versprüht, der von heißen Trocknungsgasen durchströmt wird. Die Temperatur des vorzugsweise im Gegenstrom geführten Trocknungsgases beträgt im Turmeingangsbereich, dem sogenannten Ringkanal, üblicherweise 160
- 25 bis 280 °C und in der Abluftleitung vor Eintritt in das Staubfilter üblicherweise 70 bis 100 °C.

- Der Trocknungsgrad wird so eingestellt, daß der Feuchtigkeitsgehalt des Granulates 0,5 bis 3, vorzugsweise 1
- 30 bis 2,5 Gew.-% beträgt. Bei Anwesenheit von Salzen, die oberhalb 40 °C stabile Hydrate bilden, wie Natriumtripolyphosphat, Natriumsilikat oder Natriumcarbonat, liegt der Wassergehalt unter Einschluß des Hydratwassers im allgemeinen bei 5 bis 15 Gew.-%.

35

Das erhaltene Granulat weist vorzugsweise ein Schüttgewicht von 500 bis 700 g/l sowie ein Kornspektrum auf, das im Bereich üblicher granulierter oder sprühgetrockneter Waschmittel liegt. Die Schütt- und Rieseigenschaften des Mittels sind bei dem angegebenen Wassergehalt sehr gut. Das Zumischen zu körnigen Waschmitteln ist problemlos, ein Entmischen beim Transport bzw. der Lagerung der Aufmischungen tritt nicht ein. Die schaumdämpfenden Eigenschaften des Entschäumers bleiben während des Verarbeitungsprozesses wie auch bei einer Lagerung voll erhalten, weshalb man mit sehr geringen Entschäumermengen auskommt. Die Löslichkeit der Verfahrenprodukte in kaltem und warmem Wasser liegt in der Größenordnung üblicher körniger Waschmittelgemische, weshalb es beim Gebrauch der Mittel nicht zu einer Verzögerung der Inhibitorwirkung kommt.

Außer in Wasch- und Reinigungsmitteln lassen sich die Granulate auch für andere Einsatzgebiete verwenden, z.B. zur Entschäumung von Pülpfen, Abwässern, Ölemulsionen, Färbelösungen sowie in der chemischen Verfahrenstechnik.

25

30

35

BeispieleBeispiel I

5 Es wurden Lösungen mit wechselnden Mengen an Carboxymethylcellulose und Methylcellulose auf ihre Emulgierwirkung gegenüber Entschäumern auf Basis Polydimethylsiloxan mit einem Gehalt an mikrofeiner Kieselsäure untersucht. Hierzu wurden Lösungen, enthaltend 3,3 Gewichtsprozent Celluloseether, bei 20 °C 24 Stunden quellen gelassen. Von diesen Lösungen wurde eine Emulsion folgender Zusammensetzung hergestellt:

- 15 8,41 Gewichtsprozent Silikonentschäumer
1,45 Gewichtsprozent Celluloseether
90,14 Gewichtsprozent Wasser.

Die Dispersion wurde 3 Minuten bei 60 °C mittels eines
20 Intensivrührers (Mehrstufen-Gegenstrom-Impulsrührer, Rührgeschwindigkeit 500 UpM) gemischt, danach in Anteilen von jeweils 100 ml in Meßzylinder überführt und ein Tag bei Raumtemperatur stehen gelassen. Danach wurde das abgesetzte Volumen an Silikonöl und das Volumen der ver-
25 bliebenen Öl-Wasser-Emulsion abgelesen. Es wurden jeweils 3 Versuche durchgeführt und die Ergebnisse gemittelt.

Die Abkürzungen in Tabelle 1 bedeuten CMC = Carboxymethylcellulose, MC = Methylcellulose.
30

D 7136

- 8 -

Henkel KGaA
ZR-FE/Patente

Gewichtsverhältnis		Volumenanteil (ml)	
CMC	MC	Silikonöl	Emulsion
100	0	37	53
5	80	20	70
	71	29	85
	60	40	80
	40	60	75
	20	80	68
10	0	100	54

Tabelle 1

- 15 Im ersten Versuch war die CMC aufgerahmt, im letzten Versuch hatte sich die MC weitgehend am Boden abgesetzt. Im Bereich zwischen 80 : 20 und 60 : 40 ist ein ausgeprägtes Stabilitäts-Maximum erkennbar.

20

Beispiel 2

- 25 Eine wäßrige Lösung, enthaltend 3,3 Gew.-% Cellulose-ether (Gewichtsverhältnis Na-CMC : MC = 71 : 29) wurde 24 Stunden bei 20 °C quellen gelassen. Anstelle einer Standzeit von 24 Stunden bei 20 °C war auch eine Quellzeit von 2 bzw. 4 Stunden bei 40 °C ausreichend. Die Viskosität der gequollenen Lösungen betrug jeweils mehr als 90 % der erreichbaren Endviskosität.

30

- In 152,4 kg dieser Lösung wurden 27,5 kg eines Silikon-entschäumers (Polydimethylsiloxan mit mikrofeiner Kieselsäure) dispergiert. Nach dem Erwärmen auf 60 °C wurden 151 kg einer 34,5 gewichtsprozentigen Wasserglas-
35 lösung ($\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3,3$), 148 kg Wasser von 60 °C,

D 7136

- 14 -

Henkel KGaA
ZR-FE/Patente

- 157 kg Na-Tripolyphosphat (wasserfrei) und 198 kg Natriumsulfat (wasserfrei) zugemischt. Durch freiwerdende Lösungs- und Hydratationswärme stieg die Temperatur auf ca. 85 °C. Die Dispersion wurde unter ständigem Homogenisieren unter einem Druck von 40 bar über Düsen in einen Sprühturm zerstäubt und mittels heißer, im Gegenstrom geführter Verbrennungsgase (Temperatur im Ringkanal 260 °C, im Turmaustritt 99 °C) getrocknet. Die Zusammensetzung des Endproduktes lautet (Gew.-%):

10

Entschäumer	5,5 %
Celluloseether	1,0 %
Na-Silikat	10,5 %
Na-Tripolyphosphat	31,5 %
15 Na-Sulfat	39,8 %
Wasser	11,7 %

- Die Korngröße des Sprühproduktes lag zwischen 0,1 und 1,2 mm bei einem Maximum von 0,6 bis 0,8 mm. Das Literaturgewicht betrug 600 g/l. Das Produkt war sehr gut rieselfähig und nichtstaubend. Nach Zumischen zu einem konventionellen Waschmittel (1 Gewichtsteil Produkt auf 99 Gewichtsteile Waschmittel) trat bei dem Einsatz in einer Trommelwaschmaschine (Waschmittelkonzentration 8 g/l) kein übermäßiges Schäumen auf, während ein Vergleichsprodukt ohne Entschäumerzusatz überschäumte. Ein identisches Schaumverhalten wurde beobachtet, wenn der entschäumerfreien Waschlauge unmittelbar vor dem Waschtest die gleiche Menge, d. h. 0,055 Gew.-% des nicht verarbeiteten Silikonentschäumers zugesetzt wurde. Es folgt daraus, daß die Verarbeitungsprozedur keinen negativen Einfluß auf die Inhibitorwirkung hatte. Das Ergebnis änderte sich auch nicht, wenn das Pulvergemisch aus Waschmittel und Verfahrensprodukt 2 Monate bei 30 °C gelagert worden war, d. h. eine Wirkungseinbuße hatte nicht stattgefunden.